



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

①7 EP 0 589 535 B 1

①0 DE 693 17 190 T 2

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
H 01 M 8/00  
H 01 M 8/10

③

- ②1 Deutsches Aktenzeichen: 693 17 190.1
- ②6 Europäisches Aktenzeichen: 93 202 737.8
- ②6 Europäischer Anmeldetag: 22. 9. 93
- ②7 Erstveröffentlichung durch das EPA: 30. 3. 94
- ②7 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 4. 3. 98
- ④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 25. 6. 98

- ③0 Unionspriorität:  
277959/92 22. 09. 92 JP
- ⑦3 Patentinhaber:  
Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K., Tokio/Tokyo, JP;  
Watanabe, Masahiro, Kofu, Yamana, JP; Stonehart  
Associates Inc., Madison, Conn., US
- ⑦4 Vertreter:  
Kador und Kollegen, 80469 München
- ⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
DE, FR, GB

- ⑦2 Erfinder:  
Watanabe, Masahiro,, Kofu-shi, Yamanashi,, JP

⑤4 Brennstoffzelle mit festen Polymerelektrolyten

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 693 17 190 T 2

DE 693 17 190 T 2

### HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Brennstoffzelle mit festen  
5 Polymerelektrolyten, die die Verringerung einer Zellspannung durch Ausschließen der Überkreuzung eines Reaktionsgases und einer Flüssigkeit verhindert und die Verwendung einer Kohlenwasserstoffionenaustauschmembran ermöglicht, die kostengünstig ist und einen geringen Widerstand hat.

Eine Brennstoffzelle mit festen Polymerelektrolyten zieht mehr Aufmerksamkeit  
10 samkeit als elektronische Energiequelle eines Kraftfahrzeugs und eines Raumfahrzeugs verglichen mit einer Brennstoffzelle mit Phosphorsäure auf sich, da sie kompakt ist und man eine hohe Stromdichte entnehmen kann.

Der Aufbau der Elektrode einer herkömmlichen Brennzelle ist normalerweise eine fünfflagige Sandwichstruktur, die aus einem Katodenstromabnehmer,  
15 einer Katode, einem Festpolymerelektrolyt (Ionenaustauschmembran), einer Anode und einem Anodenstromabnehmer besteht. Wasserstoffgas und Sauerstoffgas werden zugeführt und diffundieren in die Anode beziehungsweise Katode, und folglich weichen das Anodenpotential und das Katodenpotential von einem normalen Oxidations-Reduktions-Potential ab, um die Zellspannung zu verringern, wenn die Stärke der Membran dünn ist. Die Verringerung  
20 der Zellspannung aufgrund der Überkreuzung der Gase wurde herkömmlicherweise durch Absenken der Permeation der Gase in der Membran verhindert, indem die Membranstärke größer als ein bestimmter Wert (etwa 100 µm) ausgeführt wird.

25 Ungünstigerweise wächst jedoch der Widerstand an und die erhaltene Stromdichte nimmt ab, wenn die Membranstärke hoch ist.

Der Artikel „Solid Polymer electrolyte fuel cell (SPEFCs)“ von A. J. Appleby und E. B. Yeager in „Energy“, Vol. 11, Nr. 1/2 (1986), Seiten 137-152, erwähnt die Einlagerung von Platinpartikeln in die Membranphase, um die freien

Radikale und Wasserstoffperoxid, die in geringem Ausmaß an der Katode produziert würden, abzubauen.

Eine Perfluorkohlenstoffmembran vom Sulfonsäuretyp oder Carbonsäuretyp, die chemisch stabil ist, wird als Ionenaustauschmembran einer Brennstoffzelle verwendet. Dies ist so wegen der Zersetzung der minderwertigen Kohlenwasserstoffionenaustauschmembran aufgrund oxidativem Abbaus, der durch ein in einer Katodenreaktion erzeugtes Radikal verursacht wird. Da die chemisch stabile Ionenaustauschmembran vom Perfluorkohlenstofftyp ein großes Molekulargewicht besitzt, ist das Äquivalentgewicht (EW) pro Einheit funktioneller Gruppe groß, so daß die spezifische Ionenleitfähigkeit abnimmt und der Widerstand anwächst. Anders gesagt, die herkömmliche Brennstoffzelle hat die Nachteile, daß die spezifische Ionenleitfähigkeit groß ist und die Verringerung des Widerstands durch Verwenden der minderwertigen Kohlenwasserstoffionenaustauschmembran nicht erreicht werden kann und auch die Membranstärke nicht dünn ausgeführt werden kann, um den Widerstand im Falle der Verwendung der Membranen vom Perfluorkohlenstofftyp zu verringern.

### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Im Hinblick auf die oben beschriebenen Nachteile ist es ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung, eine Brennstoffzelle mit festen Polymerelektrolyten zur Verfügung zu stellen, die die Verringerung der Zellspannung, welche durch die Überkreuzung eines Gases entsteht, die durch eine Membran der Brennstoffzelle stattfindet, verhindert und die die Verwendung einer dünnen Membran, deren Stärke weniger als 100 µm beträgt, und sogar einer Kohlenwasserstoffionenaustauschmembran ermöglicht, die kostengünstig ist und eine hohe spezifische Ionenleitfähigkeit hat, obwohl ihre chemische Stabilität gering ist.

Die vorliegende Erfindung ist eine Brennstoffzelle mit festen Polymerelektrolyten vom Sandwichtyp, die aus einem Katodenstromabnehmer, einer Kato-

de, einer Ionenaustauschmembran, einer Anode und einem Anodenstromabnehmer besteht, die in dieser Reihenfolge gestapelt sind, wobei die Anode und/oder die Katode durch Kolonien gebildet werden, die durch Auftragen eines Ionenaustauschharzes auf der Oberfläche der ersten Katalysatorpartikel, die von Katalysatorträgern getragen werden, hergestellt werden, wobei die jeweiligen Kolonien und die Stromabnehmer elektronisch verbunden sind und die zweiten Katalysatorpartikel in der Katode und/oder Anode im Zustand der elektronischen Isolierung und Ionenleitung sind.

Die so gebildete Brennstoffzelle der Erfindung kann die Abnahme der Zellspannung absenken, um eine wirksame Arbeitsweise bei der Reaktion des Wasserstoffgases und des Sauerstoffgases zu ermöglichen, die sich in der Ionenaustauschmembran in entgegengesetzter Richtung zu den gegenüberliegenden Elektroden bewegen, um sie in Wasser umzuwandeln. Außerdem kann die Bildung von Radikalen, die wahrscheinlich die Kohlenwasserstoffionenaustauschmembran unbrauchbar macht und damit eine beträchtlich geringere Beständigkeit hat, durch isolierte Katalysatorpartikel abgesenkt werden, so daß die Kohlenwasserstoffionenaustauschmembran, die vergleichsweise kostengünstig ist und einen kleinen Innenwiderstand hat, gefahrlos verwendet werden kann. Die isolierten Partikel des Katalysatormetalls können nahe der Oberfläche der Ionenaustauschmembran von deren Katoden- oder Anodenseite im Zustand der elektronischen Trennung vom Stromabnehmer getragen werden.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 ist ein Längsschnitt, der eine Ausführung einer Brennstoffzelle mit festen Polymerelektrolyten gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt.

Fig. 2 ist ein teilweise, vergrößerte Ansicht von Fig. 1.

### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Die Gründe, warum einer Schicht von katalytischen und elektronisch isolierten Partikeln gebildet wird, sind, erstens, die Verringerung der Zellspannung abzusenken, die durch Überkreuzung des Wasserstoffgases und des Sauerstoffgases an den jeweiligen gegenüberliegenden Elektroden stattfinden kann, und zwar durch Umwandlung des Wasserstoffgases und des Sauerstoffgases, die den jeweiligen Elektroden gegenüber in die Ionenaustauschmembran eindringen, in Wasser durch die Reaktion mit der Katalysatorschicht, und zweitens, die Ionenaustauschmembran durch Umwandlung der freien Radikale, die wahrscheinlich an der Katodenseite erzeugt werden und die Ionenaustauschmembran oxidativ verschlechtern, in eine inaktive Substanz zu schützen. Der Innenwiderstand kann, ohne daß die Zellspannung abnimmt, durch Ermöglichen der Verwendung einer Kohlenwasserstoffionenaustauschmembran abnehmen, die ein kleines Äquivalentgewicht und eine hohe spezifische Ionenleitfähigkeit hat, anstelle einer herkömmlicherweise verwendeten Ionenaustauschmembran vom Perfluorkohlenstofftyp, die ein großes Äquivalentgewicht und eine geringe spezifische Ionenleitfähigkeit hat.

Obwohl die thermische und chemische stabile Ionenaustauschmembran vom Perfluorkohlenstofftyp, die eine Sulfonsäure oder eine Carbonsäure aufweist, im allgemeinen für eine Brennstoffzelle verwendet wurde, kann die stabile Kohlenwasserstoffionenaustauschmembran, die eine Sulfonsäure oder eine Carbonsäure oder eine Kompositmembran, die sowohl die Ionenaustauschmembran vom Perfluorkohlenstofftyp und die Kohlenwasserstoffionenaustauschmembran aufweist, bevorzugt verwendet werden. Die in der Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung verwendete Ionenaustauschmembran kann jede Ionenaustauschmembran sein, die eine Ionenaustauschgruppe hat.

Die isolierten Katalysatorpartikel können aus einem katalytischen Metall bestehen, das die Reaktion zwischen dem Brennstoff (Wasserstoffgas, Methanol und ähnliches) und einem Oxidationsmittel (Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und ähnlichem) fördert.

Aus Angst vor der Verschlechterung der Ionenaustauschmembran der Katodenseite mittels eines durch die Katodenreaktion erzeugten Radikals, ist die Katodenseitenfläche vorzugsweise eine, die chemische Stabilität, was ein vergleichsweise großes Äquivalentgewicht bedeuten kann, hat. Die Anodenseitenfläche der Membran kann ein geringeres Äquivalentgewicht und eine niedrigere chemische Stabilität besitzen, um den elektrischen Widerstand zu verringern. Die Anode und die Katode, die ausreichend befeuchtet sein sollten, können mittels Wasser, das auf den isolierten Katalysatorpartikeln produziert wird, wirklich befeuchtet werden.

10 Partikel, die auf herkömmlichweise durch Auftragen solch eines Katalysatormetalls wie Platin auf Kohlenstoffpartikel hergestellt wurden, können verwendet werden, um die Anode und die Katode ohne weiteres Bearbeiten zu bilden. Die Elektroden können ebenso Kohlenstoffpartikel einschließen, die nicht notwendigerweise alle den Katalysator tragen, sie können ein Gemisch  
15 von katalysatortragenden Partikeln und nicht-katalysatortragenden Partikeln sein. Weiterhin können die Elektrodenkatalysatorpartikel mit Ionenaustauschharz beschichtet werden, um den Protonentransfer in der Katalysatorelektrode zu erleichtern, ebenso wie die Affinität zu der Ionenaustauschmembran zu erhöhen.

20 Gemäß dieser Erfindung wird das Katalysatormetall von der Oberfläche des Ionenaustauschharzes getragen. Zum Herstellen der Brennstoffzelle, die das Katalysatormetall trägt, werden der geschichtete Körper des Katodenstromabnehmers, der Katode, der Ionenaustauschmembran, der Anode und des Anodenstromabnehmers, die gemäß einer üblichen Methode hergestellt wurden, in eine wässrige Lösung eines Platinaminsalzes eingetaucht, um die Austauschgruppen des Ionenaustauschharzes in den Elektroden gegen das Platin-  
25 kation auszutauschen, und dann wird das Katalysatormaterial auf die Oberfläche oder in deren Nähe durch Reduzieren des Platinions mittels eines Reduktionsmittels wie Hydrazin aufgetragen. Die so getragenen Katalysatormetallpartikel sind elektronisch vom Stromabnehmer isoliert, weil sie im Ionenaus-  
30

tauschharz eingelagert sind. Die Form des Stromabnehmers ist nicht sonderlich eingegrenzt, und eine Kohlenstoffschicht, eine gesinterte Schicht, die aus Metallpartikeln gemacht ist, und ein Kohlenstoff- oder Metallsieb können vorzugsweise verwendet werden. Der Stromabnehmer und die Elektrode werden  
5 wünschenswerterweise mittels Heißpressen, Kaltpressen oder ähnlichem vor der Befestigung integriert.

Diese jeweiligen Teile werden, wie früher erwähnt, in der Folge Katodenstromabnehmer, Katode, Ionenaustauschmembran, Anode und Anodenstromabnehmer aufgestapelt und befestigt und werden mittels Heißpressens oder  
10 eines Paares Befestigungsplatten, die sich an beiden Seiten befinden, integriert. Das Befestigen wird wünschenswerterweise durch Verwendung der beiden Befestigungsplatten und Bolzen, die die Ionenaustauschmembran durchdringen, ausgeführt. Zusätzlich können diese Teile aneinander mittels eines elastischen Körpers, der diese umgibt, befestigt werden.

15 Wie zuvor erwähnt, verhindert die so aufgebaute Brennstoffzelle der Erfindung aufgrund der Schicht der isolierten Katalysatorpartikel, die auf dem Ionenaustauschharz vorhanden sind, die Verringerung der Zellspannung aufgrund der Überkreuzung der Gase, erlaubt die Verwendung einer dünnen Ionenaustauschmembran und/oder den Einsatz einer kostengünstigen Kohlenwasserstoffionenaustauschmembran mit höchster Ionenleitfähigkeit, was zu  
20 einer Abnahme des Innenwiderstands der Ionenaustauschmembran führt.

Unter Bezug auf Fig. 1 und 2 ist die hierin gezeigte Brennstoffzelle durch einen Anodenstromabnehmer 21, eine Anode 22, eine Ionenaustauschmembran 23, eine Katode 24 und einen Katodenstromabnehmer 25, die von links in  
25 dieser Reihenfolge aufgestapelt sind, aufgebaut. Die Katode 24 besteht aus einer Vielzahl von Kolonien, die durch Beschichten der Katalysatorpartikel 26, die von Kohlenstoffpartikeln getragen werden, mit einem Ionenaustauschharz 27 vom Perfluorkohlenstofftyp hergestellt wurden. Hohlräume 28 sind unter den Kolonien gebildet. Elektronisch isolierte Partikel des Katalysatormetalls 29  
30 werden in den Kolonien von dem Ionenaustauschharz 27 getragen. Die Kataly-

satorpartikel 26, die von den Kohlenstoffträgern getragen werden, sind elektronisch durch die Kohlenstoffträger mit dem Stromabnehmer 25 verbunden, während die Katalysatorteilchen 29, die von dem Ionenaustauschharz 27 der Kolonien getragen werden, elektronisch isoliert sind.

- 5 Die isolierten Katalysatormetallpartikel 29 werden vorzugsweise in der Kathode 24, eher als in der Anode 22, abgeschieden, um ein Radikal, das an der Kathode 24 erzeugt werden kann, mit Wasserstoffgas, das von der Anode abdif-
- 10 fundiert, katalytisch abreagieren zu lassen, um dieses in eine inaktive Substanz und Wasser zum Schutz der Ionenaustauschmembran 23 umzuwandeln. Weiterhin verhindert sie die Verringerung der Zellspannung durch Fördern der
- 15 Reaktion zwischen Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, die sich in der Austauschmembran 23 überkreuzen, um sie in Wasser zur Verhinderung der Verringerung der Zellspannung umzuwandeln.

15

### BEISPIELE

Wenn auch die Beispiele der Brennstoffzelle gemäß der vorliegenden Erfindung veranschaulicht werden, sind diese nicht als Begrenzung der Erfindung auszulegen.

#### 20 Beispiel 1

- Nachdem 10 g Kohlenstoffpulver mit einer wässrigen Lösung einer Chlorplatin(IV)-säure imprägniert wurden (Platinkonzentration: 150 g/l) wurde ein Platinkohlenstoffkatalysator, bei dem die Platinträgermenge 30 Gewichtsprozent war, durch thermische Abscheidung hergestellt. Der Kohlenstoffkatalysator wurde mit einer kommerziell verfügbaren Ionenaustauschharzdispersions-
- 25 lösung [(Nafion (Warenzeichen von Du Pont)-Lösung] imprägniert und dann getrocknet um eine Ionenaustauschharzschicht auf der Oberfläche zu bilden. Das Katalysatorpulver wurde fraktioniert, so daß die durchschnittliche Platin-



trägermenge  $0,3 \text{ mg/cm}^3$  war und das fraktionierte Pulver wurde dann in Alkohol redispergiert.

Dann wurde die Dispersion unter schwachem Sog gefiltert, um das Katalysatorpulver mit einer kleinen Menge des Alkohols, der auf dem Filterpapier verbleibt, auf einem Filterpapier abzuscheiden, dessen Durchmesser 50 cm war. Das Filterpapier wurde bei  $130^\circ\text{C}$  und  $5 \text{ kg/cm}^2$  mit einem wasserabweisend behandelten Kohlenstoffpapier heißgepreßt, dessen Durchmesser 20 cm und Dicke  $360 \mu\text{m}$  war und das als Stromabnehmer dient, um eine Elektrode herzustellen, die mit dem Stromabnehmer ausgerüstet ist, der eine Katode oder Anode auf einer Oberfläche hat.

Die Anode, die Kohlenwasserstoffionenaustauschmembran, die eine Dicke von  $50 \mu\text{m}$  und ein Äquivalentgewicht von 900 hat, und die Katode wurden zusammen aufgestapelt.

Die aufgestapelten Teile des Katodenstromabnehmers, der Katode, der Ionenaustauschmembran, der Anode und des Anodenstromabnehmers wurden mit einer wässrigen Lösung eines Platinaminsalzes (Platinkonzentration:  $150 \text{ g/l}$ ) imprägniert und das Salz mittels Hydrazin reduziert, um in der Katode Platin, das ein Katalysatormetall war, welches mit dem Stromabnehmer elektronisch verbunden wurde, und Platin, das ein anderes Katalysatormetall war, welches vom Stromabnehmer elektronisch enkoppelt wurde, zu tragen. Ein Paar Befestigungsplatten, die Bolzenöffnungen an den vier Ecken haben, wurden verwendet, um die Zelle durch Einführen der vier Bolzen in die entsprechenden Öffnungen und fixieren der Bolzen mit Muttern zu verschließen.

Die Zellspannungen dieser Brennstoffzelle wurden bei  $1 \text{ A/cm}^2$  bei  $80^\circ\text{C}$  gemessen. Die innere Zellspannung im offenen Kreislauf und die nach 100 h war ungefähr  $1013 \text{ mV}$  und die bei einer Stromdichte von  $1 \text{ A/cm}^2$  war  $610$  bis  $655 \text{ mV}$ .

Aus diesen Werten kann man erkennen, daß die Zellspannung vom Betriebsbeginn an über 100 h stabil bleibt.

93202737.8

ANSPRÜCHE

1. Brennstoffzelle mit festen Polymerelektrolyten vom Sandwichtyp,  
5 die aus einem Katodenstromabnehmer, einer Katode, einer Ionenaustausch-  
membran, einer Anode und einem Anodenstromabnehmer, welche in dieser  
Reihenfolge aufgestapelt sind, besteht, wobei die Anode und/oder die Katode  
durch eine Vielzahl von Kolonien gebildet sind, die jeweils aus dem Ionenaus-  
tauschharz (27) bestehen, das die ersten Katalysatormetallpartikel (26) umgibt,  
10 die von elektronisch verbundenen Trägern der besagten Anode und/oder Ka-  
tode getragen werden, dadurch gekennzeichnet, daß die zweiten Partikel (29)  
des Katalysatormetalls von der Oberfläche des Ionenaustauschharzes der be-  
sagten Kolonien getragen werden und besagte zweite Partikel (29) von besagter  
Anode und/oder Katode elektronisch isoliert sind.  
15
2. Die Brennstoffzelle nach Anspruch 1., dadurch gekennzeichnet, daß  
besagtes Ionenaustauschharz (27) ein perfluoriertes Harz ist.
3. Die Brennstoffzelle nach Anspruch 1., dadurch gekennzeichnet, daß  
20 besagte Ionenaustauschmembran wenigstens teilweise aus Kohlenwasserstoff-  
harz gefertigt ist.
4. Die Brennstoffzelle nach Anspruch 3., dadurch gekennzeichnet, daß  
besagte Ionenaustauschmembran eine geschichtete Struktur hat, der an besagte  
25 Anode angrenzende Teil aus Kohlenwasserstoffharz ist und der an besagte Ka-  
tode angrenzende Teil aus perfluoriertem Harz ist.

201097

10

93202737.8

FIG. 1

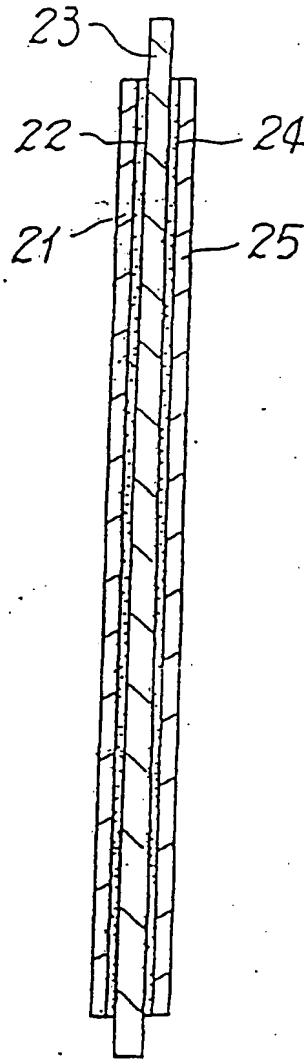


FIG. 2

